

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C08G 18/36, 18/80</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/07150</b> (43) Date de publication internationale: 27 février 1997 (27.02.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/PT96/00007 (22) Date de dépôt international: 20 août 1996 (20.08.96) (30) Données relatives à la priorité: 101761 21 août 1995 (21.08.95) PT 101863 4 avril 1996 (04.04.96) PT (71)(72) Déposant et inventeur: STIELAU, Martin, Ernst [DE/PT]; Melides, Caveira, P-7570 Grândola (PT). (74) Mandataire: CRUZ, Jorge, Afonso; Rua Vitor Cordon, 14-3°, P-1200 Lisbonne (PT).	(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING NEW POLYMERS BASED ON OIL OF CASHEW-NUT SHELLS, AND PRODUCTS OBTAINED THEREFROM (54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION DE NOUVEAUX POLYMERES A BASE D'HUILE DE COQUILLE DE NOIX DE CAJOU ET LES PRODUITS QUI EN RESULTENT (57) Abstract <p>The present invention relates to processes and products which have been obtained with, on the one hand, a natural component which is oil of cashew-nut shell and, on the other hand, di- and/or polyisocyanates. Since the oil is comprised of a mixture of a biphenol and a fatty acid, both having a benzene ring with phenol group and side chains with one to three double bonds, the isocyanates may react three different levels: a) the COOH of the acid; b) the phenolic OH; c) the double bond of the chains.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention traite des procédés et des produits qui ont été réalisés avec d'une part un composant naturel qui est l'huile de coquille de noix de cajou et d'autre part des di- et/ou polyisocyanates. Vu que l'huile est composée d'un mélange entre un biphenol et un acide gras, les deux ayant un anneau benzénique avec groupement phénolique et des chaînes latérales avec une à trois doubles liaisons, les isocyanates peuvent réagir sur trois niveaux différents: a) celui des COOH de l'acide, b) celui des OH phénoliques et finalement, c) celui des doubles liaisons des chaînes.</p>		

## **DESCRIPTION**

### **"PROCÉDÉ DE FABRICATION DE NOUVEAUX POLYMÈRES À BASE D'HUILE DE COQUILLE DE NOIX DE CAJOU ET LES PRODUITS QUI EN RESULTENT"**

#### **Domaines d'emploi**

La présente invention concerne les polymères à base d'huile de coquille de noix de cajou (à partir de maintenant HCNC) qui ensemble avec des di- et/ou polyisocyanates peuvent constituer des multiples réseaux moléculaires.

#### **Précédants**

Le HCNC est un sous-produit de l'industrie alimentaire de la préparation de la noix de cajou.

Ce liquide, se trouvant sous la coquille de la noix et qui se libère au moment de son ouverture, est un mélange 9:1 d'un acide gras (acide anacardique, qui porte un groupement phénolique au anneau benzénique ) et un diphenol (Cardol), les deux avec des chaînes latérales avec 15 atomes de carbone et 27 d'hydrogène et une à trois doubles liaisons.

Les utilisations actuelles de ce produit se trouvent principalement dans le domaine des phenoplastes, ou en négligeant les chaînes avec leurs doubles liaisons, on fait:

- après avoir descarboxyler l'acide gras grace à une petite quantité d'acide

sulfurique.

- réagir les groupements phénoliques avec des aldéhydes. Il en résulte, des produits qui se caractérisent surtout par leur grande résistance à la chaleur et à l'abrasion.

Le brevet japonais n° 33-27 905 de Showa du 1.10.1958 enseigne une nouvelle application pour ce produit en le faisant réagir avec des di-et/ou polyisocyanates. Cette méthode de fabrication de polyuréthane, grâce à une réaction entre HCNC et un polyisocyanate, montre la possibilité de faire dimeriser le HCNC en présence de catalyseur de polymérisation et à des températures allant jusqu'à 140°C. Le résultat de cette préparation est un produit très visqueux, qui pour pouvoir être utilisé d'une manière pratique avec des isocyanates, doit être lavé et séché préalablement.

Le brevet allemand n° 2152 606 du 22.10.71 de Bayer AG enseigne dans le cadre d'un procédé d'une plastification interne d'une résine époxydique, que des groupements phénoliques peuvent être utilisés pour bloquer temporairement des groupements NCO du excédent de polyisocyanates des prépolymères. Après une réaction suivante, dans laquelle des amines tertiaires prennent la place des phénols, ceux-ci restent libres dans le produit.

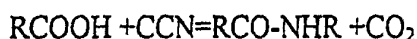
### Contenue de l'invention

La présente invention montre comment des polymères à base de HCNC peuvent être réalisés d'une manière plus simple, et des produits avec des groupements NCO bloqués d'une manière plus propre en liant les groupements phénoliques libérés à un aldéhyde disponible. On peut, grâce au procédés inventés, réaliser des produits aussi variés que: mousses rigides, élastomères, caoutchoucs thermoplastiques ou des liants monocomposants sans solvants.

### Description de l'invention

Le HCNC peut avec des polyisocyanates réagir à trois niveaux différents:

1. Celui des COOH de l'acide gras, selon la réaction de Würtz:



2. Celui des double liaisons des chaînes latérales, et
3. Celui des groupements phénoliques des anneaux.

Le premier niveau est toujours intéressant quand l'expansion d'un produit est souhaitée. Ainsi peut-on avec l'attaque simultanée d'un polyisocyanate, aux trois niveaux, réaliser une mousse rigide d'une excellente qualité. Des composants polymérisables différents s'obtiennent ou bien par simple chauffage du HCNC ou bien par la préparation suivante. On ajoute une petite quantité d'acide sulfurique dilué à l'huile et on chauffe. Autour de 130°C le  $\text{CO}_2$  du carboxyl s'échappe, en chauffant d'avantage, on progresse en concentration et dimerisation. Ajoutant un polyisocyanate on obtient des produits plus ou moins réticulés.

Par rapport au brevet de Bayer ci-dessus mentionné et la possibilité de bloquer temporairement les groupements NCO d'un isocyanate on procède de la manière suivante. On chauffe le HCNC avec une petite quantité d'acide sulfurique dilué jusqu'à 180°C, on laisse refroidir jusqu'à 120°C et on ajoute une quantité équivalente en TDI. On garde ce mélange à une température de 80°C jusqu'à ce qu'il n'y ai plus d'isocyanate libre.

A partir d'un tel composant on peut facilement en y ajoutant un second réaliser une colle monocomposante.

- 4 -

Cette deuxième composante est par exemple un mélange de HCNC et de Furfural, lequel avait été préalablement chauffé avec une petite quantité de triéthylamine et laissé refroidir à température ambiante. ( Il a été découvert, qu'un tel mélange reste stable à cette température ).

Si la quantité de Furfural dans le deuxième mélange correspond à la quantité total du HNCN descaboxylé et si on chauffe le mélange de la première préparation avec celui de la seconde à une température au delà des 150°C, alors les groupements NCO initialement bloqués se libèrent et réagissent avec le COOH de la seconde préparation, les groupements phénoliques réagissent avec le Furfural, et donnent un produit très brillant, dur mais quand même flexible.

La préparation avec l'isocyanate bloqué peut - analogue au brevet de Bayer - être utilisée pour flexibiliser des résines epoxydiques ou, en chauffant, réaliser des produits élastiques.

Un mélange équivalent HNCN et Furfural peut - comme explique l'exemple suivant - servir de composant pour la fabrication d'une mousse rigide, sous la condition qu'un isocyanate puisse réagir préalablement avec les OH des Carboxyls du HCNC.

#### Exemple 1

On mélange 100 g de HNCN avec 28 g de Furfural et on chauffe à 150 °C. D'un mélange rapide avec 32 g de TDI ou 49 g de MDI résulte: expansion, reticulation et durcissement. La mousse rigide qui en résulte, obtient ses caractéristiques définitives après quelques jours.

### Exemple 2

Ici suivra la quantification de la fabrication de la colle monocomposante ci-dessus mentionnée:

Un premier mélange de 34 g de HNCN et 19 g de Furfural sera chauffé tout en l'agitant à une température de 150°C.

Un deuxième mélange, se composant de 34 g de HNCN et 0,68 g d'acide sulfurique (50 %) est chauffé à une température de 170°C, refroidi à 110°C et complété de 7 g de TDI. On agite lentement sous azote pendant 4 heures à une température de 70°C et on laisse refroidir.

On mélange le premier mélange avec le deuxième et obtient un liquide stable, qui à une température supérieure à 140°C, quand les groupements NCO se libèrent des groupements phénoliques et peuvent réagir avec les COOH du HCNC du premier mélange. Les groupement phénoliques libérés réagissent avec le reste du Furfural du premier mélange.

### Exemple 3

Pour produire de la mousse rigide on agite 100 g de HNCN avec 90 g de MDI. La réaction exothermique et l'expansion sont presque immédiates. Le durcissement, selon la température, est d'environ une heure.

### Exemple 4

On réchauffe 100 g de HNCN à une température de 300°C. Après

- 6 -

refroidissement à température ambiante, on ajoute 40 g de MDI et on mélange bien. Après réaction exothermique on obtient un duromer d'une bonne résistance mécanique et chimique.

## REVINDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un composant d'une matière plastique à base de HCNC, dont les groupements phénoliques sont temporairement bloqués par des groupements NCO d'un di- et/ou polyisocyanate, caractérisé par

- a) La descarboxylation complète de HNCN grâce p.ex. à une addition d'une petite quantité d'acide sulfurique diluée.
- b) L'addition d'une quantité équivalente de TDI avant dimérisation par chauffage de l'HNCN.
- c) Un chauffage renouvelé, jusqu'au blocage complet de l'isocyanate.

2. Procédé de fabrication d'un composant de matière plastique à base de HNCN qui prècondense avec un aldéhyde de préférence du Furfural et caractérisé par:

- a) Le rechauffement du HNCN avec une petite quantité de triéthylamine jusqu'à env. 170°C.
- b) L'addition d'une quantité équivalente d'un aldéhyde (de préférence Furfural)
- c) Un rechauffement renouvelé jusqu'au début d'une condensation.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2 qui consiste à mélanger des quantités équivalente du composant selon la revendication 1 avec le composant selon la revendication 2.

4. Procédé de fabrication d'un polymère, caractérisé par le fait qu'un di- et/ou polyisocyanate réagit avec l'HNCN, initialement descarboxylé, p. ex. en y ajoutant une petite quantité d'acide sulfurique avant de le chauffer à une



température supérieure à 140°C.

5. Procédé de fabrication d'un polymer, caractérisé par le fait qu'un di- et/ou polyisocyanate réagit avec l'HNCN après un traitement principalement thermique.

6. Composants durcissables réalisés selon procédés sous les revendications 1 et 2.

7. Procédé de fabrication d'une mousse rigide, caractérisé par le fait qu'un di- et/ou polyisocyanate réagit avec de l'HNCN, dont la structure chimique n'a pas été modifié dans son essentiel.

8. Produits qui ont été réalisés selon procédés sous les revendications 3, 4, 5 et 7.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/PT 96/00007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08G18/36 C08G18/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMISCHES ZENTRALBLATT, vol. 2, 1964, XP002017150 YAMADA: "HERSTELLUNG VON POLYURETHANEN" & JP,A,36 004 840 1 October 1958 ---	1
A	DATABASE WPI Week 8939 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 280940 XP002017151 "CASHEW RESIN MODIFIED POLYURETHANE COATING COMPOSITION" & JP,A,01 203 474 (SAITO/TOSHIN) , 16 August 1989 see abstract -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 October 1996

Date of mailing of the international search report

08.11.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A